UEBER DIE

EINWIRKUNG SCHWEFLIGER SÄURE AUF AROMATISCHE HYDROXYLAMINE.

INAUGURAL-DISSERTATION

DER

HOHEN PHILOSOPHISCHEN FACULTÄT

DER

UNIVERSITÄT ROSTOCK

ZUR

ERLANGUNG DER DOCTORWÜRDE

VORGELEGT

VON

WILLIAM BRETSCHNEIDER

AUS WOLFSGRÜN i/S.

LEIPZIG,

JOHANN AMBROSIUS BARTH.

1897.

Referent: Herr Prof. Dr. Michaëlis.

ACAD.
LUGD.BAT.
BIBL.

Druck von Metzger & Wittig in Leipzig.

SEINER LIEBEN MUTTER

IN DANKBARKEIT GEWIDMET

VOM

VERFASSER.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41552725_0144

In Anknüpfung an eine Arbeit von Raschig[1]), bei welcher derselbe durch Einwirkung wässriger schwefliger Säure auf salzsaures Hydroxylamin zur Amidosulfonsäure gelangt war, hatte Schmidt[2]) auch das Verhalten schwefliger Säure zu Derivaten des Hydroxylamins zum Gegenstand genauer Untersuchungen gemacht. Schmidt, der diese Einwirkung sowohl auf mono- wie disubstituirte Hydroxylamine von der Constitution RNHOH und R_2NOH vornahm, war dabei auf Körper gestossen, denen die Untersuchung den Charakter von Sulfaminsäuren zuwies, also Körper, bei denen die Säuregruppe direct an den Stickstoff gebunden ist.

Als es im Frühjahr 1894 gelungen war, das bis dahin nur theoretisch vermuthete Phenylhydroxylamin aus Nitrobenzol[3]) zu gewinnen, wurde meine Aufmerksamkeit durch Herrn Prof. E. von Meyer, der auch Schmidt zu vorgenannter Arbeit veranlasst hatte, auf dieses Gebiet gerichtet. Da es sich wohl annehmen liess, dass auf Grund derselben Methode sich auch die Nitroderivate der Benzolhomologen und des Naphtalins, vielleicht selbst des Anisols und der übrigen Phenoläther der Hydroxylaminbildung zugänglich zeigen würden, stand mir ein ausgedehntes Gebiet zur Verfügung. Wenn sich auch meine Hoffnungen in dieser Hinsicht als trügerisch erwiesen und mir mithin der Einblick in einen grossen Theil jenes Gebietes versagt blieb, so glaube ich andererseits Erfolge verzeichnen zu können, insofern, als es mir

[1]) Ann. Chem. **242**, 209.
[2]) Journ. f. prakt. Chem. [2] **44**, 513.
[3]) Wohl u. Bamberger, Ber. **27**, 1432 u. 1347.

glückte, in der Einwirkung schwefliger Säure auf die Hydroxylamine, welche herzustellen es mir gelang, eine gewisse Regelmässigkeit festzulegen und auf beständige, wenn auch schon bekannte Körper zu stossen.

Einwirkung schwefliger Säure auf Phenylhydroxylamin.[1])

Das β-Phenylhydroxylamin, auf das ich schweflige Säure zuerst einwirken liess, stellte ich nach der Wohl'schen Methode mittelst Zinkstaub in neutraler, alkoholisch-wässriger Lösung des Nitrobenzols unter Zusatz von wenig $CaCl_2$ dar.

Durch Einleiten von trockner Kohlensäure während der Reaction glaubte ich entschieden einen günstigen Einfluss auf die Ausbeute zu beobachten.

25 Grm. von diesem reinen Hydroxylamin wurden in 60procent. Alkohol gelöst und in einem Kolben der Einwirkung schwefliger Säure unterworfen. Nach längerem Einwirken, das sich durch Temperaturerhöhung zu erkennen gab, zeigte sich erst eine Trübung, worauf sich bald ein weisslicher Körper ausschied. Das Einleiten schwefliger Säure wurde fortgesetzt, bis Sättigung und Ende der Reaction erreicht war. Dies gab sich dadurch zu erkennen, dass die überstehende Mutterlauge eine dunkelgrüne bis dunkelrothe Färbung annahm. Der Niederschlag wurde abgesaugt und mit Alkohol gewaschen, bis er blendend weiss geworden war. Es blieb so auf dem Filter eine krystallinische Masse, die bei längerem Liegen an der Luft röthliche Färbung annahm. Da sich dieser Körper in Wasser schwer löslich zeigte, wurde er aus diesem nach längerem Kochen mit Thierkohle umkrystallisirt. Beim Erkalten schieden sich aus dem Filtrate wohlgebildete Krystalle in reichlicher Menge ab. Dieselben zeigten Säurecharakter, lösten sich glatt in Alkalien, besassen Schwefelgehalt, gaben jedoch mit Chlorbaryum keine Trübung. Sie wurden behufs der Analyse nochmals umkrystallisirt, zerrieben, darauf im Trockenschrank und zuletzt im Exsiccator getrocknet.

Die Analysen wiesen auf einen Körper der empirischen Formel $C_6H_7NSO_3$.

---

[1]) Vergl. E. Bamberger u. Hindermann, Ber. **30**, 654 (1897).

0,168 Grm. Substanz gaben 0,223 Grm. $BaSO_4$.

	Berechnet für $C_6H_7NSO_3$:	Gefunden:
S	18,5	18,25 %.

0,1463 Grm. Substanz gaben 10,3 Ccm N bei 7° und 750 Mm.

1. 0,136 Grm. Substanz gaben 0,2075 Grm. CO_2 u. 0,054 Grm. H_2O.
2. 0,1475 Grm. Substanz gaben 0,225 Grm. CO_2 u. 0,064 Grm. H_2O.

	Berechnet:	Gefunden:	
		1.	2.
N	8,1	—	8,4 %
C	41,6	41,5	41,6 „
H	4,04	4,5	4,8 „.

Demnach kann der gefundene Körper nur eine Anilinsulfonsäure sein. Andere Körper, die sich gebildet haben könnten, und die sich auch der empirischen Formel anpassen würden, sind unbeständig. So kann die von Traube[1]) beschriebene Phenylsulfaminsäure nicht vorliegen, weil sie sehr unbeständig ist und mit Säuren und Alkalien sich in Anilin und Schwefelsäure spaltet.

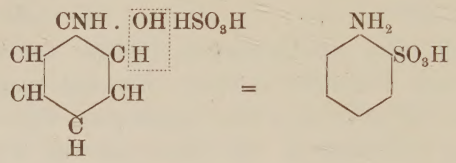
Da diese Säure jedoch sich durch Einwirkung trockner schwefliger Säure auf ätherische Phenylhydroxylaminlösung bilden soll, so war die Möglichkeit nicht ausgeschlossen, dass dieselbe durch wässrige schweflige Säure ebenfalls entstehen konnte, um sich dann in gedachtem Sinn zur beständigen Anilinsulfonsäure umzulegen.

Zur Ergründung dieser Eventualität wurde eine trockne, ätherische SO_2-Lösung allmählich mit einer ebenfalls trocknen Phenylhydroxylaminlösung in Aether versetzt. Es bildete sich anfangs ein weisser Niederschlag, der bei weiterem Zusetzen ölförmig wurde, an den Gefässwandungen haften blieb und eine gelbe bis braune Färbung annahm. Nachdem diese Aenderung eingetreten war, wurde 94proc. Alkohol dem Reactionsgemenge zugesetzt und damit geschüttelt, worauf man bemerken konnte, dass der ölförmige Körper langsam, aber zusehends in einen anderen Zustand übergeführt wurde. Es hinterblieb nach einiger Zeit ein weisser Körper, der sich als schwefelsaures Anilin erwies. Somit war bewiesen, dass Phenylsulfaminsäure unter den vorliegenden, also bei der Bildung der Anilinsulfonsäure vorhandenen Bedingungen sich nicht zu eben jener Säure umlagern lässt.

[1]) Ber. **23**, 1653.

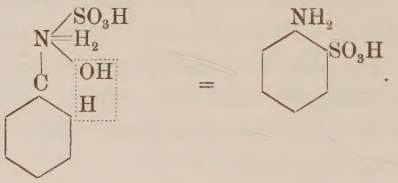
Da die schweflige Säure nun unbedingt mit der Stickstoffgruppe in Reaction getreten sein muss, so musste sich demnach intermediär ein Körper gebildet haben, der unter anderen Gesichtspunkten, und zwar unter Wasserabgabe, sich umgelagert hat. Solcher Gesichtspunkte giebt es nun zwei, die grosse Wahrscheinlichkeit für sich haben.

1. Entweder hat sich das saure Hydroxylaminsalz gebildet, wobei nach folgendem Schema die Umlagerung erfolgt ist:



Oder

2. die schweflige Säure hat sich an den Stickstoff gelagert, wobei der Stickstoff vorübergehend fünfwerthig wurde:



Dass nun wirklich sich die o-Anilinsulfonsäure gebildet hat, wie gleich bewiesen werden wird, lässt diese Annahme nur an Wahrscheinlichkeit gewinnen.

Zur Charakterisirung der Säure wurde das Ammonsalz dargestellt. Die fein zerriebene Säure löste sich in alkoholischem Ammoniak vollständig. Nach dem Verdunsten des Alkohols hinterblieben schöne, ausgebildete Krystalle, die der Analyse unterworfen wurden.

0,155 Grm. Substanz gaben 20,1 Ccm. N bei 10° u. 738 Mm.
0,1625 Grm. Substanz gaben 0,212 Grm. CO_2 u. 0,055 Grm. H_2O.

	Berechnet für $C_6H_4\begin{matrix}NH_2\\SO_3\end{matrix}HNH_3$:	Gefunden:
N	14,72	15,05 %
C	35,3	35,37 „
H	2,9	3,4 „ .

Ferner wurde das Kupfersalz aus dem Ammonsalz gewonnen. Dasselbe stellte eine grüne, krystallinische Substanz dar, von der sowohl eine Kupferbestimmung, als auch eine Kohlenwasserstoffbestimmung vorgenommen wurde.

0,1625 Grm. Substanz gaben 0,212 Grm. CO_2 u. 0,055 Grm. H_2O.

	Berechnet für $C_{12}H_{12}N_2S_2O_8Cu$:	Gefunden:
C	35,3	35,37 %
H	2,9	3,4 „.

Zur Bestimmung des Kupfergehaltes wurden 0,247 Grm. des Salzes im Porzellantiegel verbrannt. Die erneute Wägung gab nach der Abkühlung im Exsiccator einen unverbrennlichen Rückstand von 0,049 Grm. CuO. Berechnet auf Cu ergiebt dies 15,59 %, während 15,54 % verlangt werden.

Hierauf wurde eine Löslichkeitsbestimmung vorgenommen. Dieselbe ergab, dass 100 Ccm. Wasser bei 8° 1,3 Grm. lufttrockne Säure enthielten.

Die Identität der vorliegenden Säure mit Metanilsäure war wohl überhaupt ausgeschlossen, da diese in Nadeln, jene aber in compakten Krystallen krystallisirt. Die Verschiedenheit der Krystallform, die bedeutend grössere Löslichkeit der Diazosäure, sowie die Abweichungen der aus derselben hergestellten Farbstoffe gegen die der Diazosulfanilsäure sprachen auch gegen die Sulfanilsäure; desgleichen die Angaben von Bahlmann[1]) über die Trennung der 3 Isomeren. Nach demselben ist eine Trennung der 3 Isomeren am besten dadurch herbeizuführen, dass man das Gemenge derselben längere Zeit auf 100° erhitzt, wobei die Krystalle der Sulfanilsäure ihr Krystallwasser abgeben und zerfallen, dagegen die compacten der Orthoanilinsulfonsäure intact bleiben. Die Krystalle der vorliegenden Säure gaben selbst bei 170° noch kein Krystallwasser ab, noch zerfielen sie.

Wenn auch hieraus schon mit Wahrscheinlichkeit hervorgeht, dass die gefundene Säure mit der Orthoamidobenzolsulfonsäure identisch ist, so sollte doch noch ein Constitutionsbeweis erbracht werden. So versuchte ich vergeblich, die Säuregruppe durch trockne Destillation mit 2 Mol. KCN abzuspalten und durch Cyan zu ersetzen, um zu einer Amidobenzoësäure zu

[1]) Ann. Chem. 186, 308.

gelangen. Hierauf wollte ich die Amidogruppe durch Cyan ersetzen (nach dem von Sandmeyer angegebenen Verfahren), wobei es mir jedoch nicht gelingen wollte, dem Reactionsgemenge einen einheitlichen, reinen Körper zu entziehen. So verblieb nichts, als nach einem von Bahlmann[1]) angegebenen Verfahren die Amidobenzoësulfonsäure in die Chlorbenzoësulfonsäure überzuführen und aus dieser das Chlorid und das Amid darzustellen. 10 Grm. der Säure wurden diazotirt und die Lösung derselben bei 0° mit trockner Chlorwasserstoffsäure gesättigt. Diese Lösung wurde am Rückflusskühler unter dem Drucke einer Quecksilbersäule von 300 Mm. mehrere Stunden lang gekocht, hierauf auf dem Wasserbade bis zur syrupförmigen Dicke eingedampft und mit Barytwasser versetzt. Das Barytsalz der Chlorbenzolsulfonsäure blieb ungelöst, während alle organischen Salze in Lösung gingen. Das Barytsalz wurde abgesaugt und mittelst Pottasche in das Kalisalz übergeführt und dieses durch Phosphorpentachlorid in das Chlorid verwandelt. Aus dem Reactionsgemenge mit Aether aufgenommen, stellte es nach dem Abdestilliren des Aethers eine dicke, ölige Flüssigkeit vor, die mit kohlensaurem Ammon auf dem Wasserbade verrieben wurde. Nach dem Verschwinden des Chloridgeruches wurde mit Wasser das überschüssige Ammoniumcarbonat entfernt und das Amid umkrystallisirt. Dasselbe zeigte den Schmelzp. 188°, denjenigen des 1-Chlorbenzol-2-sulfonsäureamids. Demnach war die aus Phenylhydroxylamin durch schweflige Säure gewonnene Anilinsulfonsäure das o-Derivat.

Vor dem Uebergang zum p-Tolylhydroxylamin sei hier erst verschiedener Versuche gedacht, die vorgenommen wurden, um die günstigsten Bedingungen für die Ausbeute an Sulfonsäure festzustellen. Bisher war als Nebenprodukt immer in ziemlich ansehnlicher Menge ein Körper aufgetreten, der sich durch Alkalien in Anilin und Schwefelsäure zerlegen liess. Es war neben der säurebildenden Reaction also noch ein anderer Process eingetreten, wahrscheinlich eine directe Reduction des Phenylhydroxylamins zu Anilin, wobei die schweflige Säure sich zu Schwefelsäure oxydirt und mit dem Anilin saures

[1]) Ann. Chem. **186**, 325.

schwefelsaures Anilin gebildet hatte. — Nach dem oben beschriebenen Versuche wäre es jedoch sehr wahrscheinlich, dass dieses Anilinsalz sich aus mitentstehender Phenylsulfaminsäure unter Wasseraufnahme umgelagert hat. — Da dieser Körper sich je nach den Umständen in grösserem oder geringerem Procentsatze gebildet hatte, so schien es, als ob sich durch gewisse Maassnahmen diese Nebenreaction auf das geringste Maass herabdrücken lassen oder auch begünstigt werden könne. Und in der That zeigte es sich, dass unter gewissen Bedingungen beides erreicht werden kann. Die Säurebildung tritt vollkommen ein, wenn das Reactionsgemisch möglichst auf einer ungefähren Temperatur von 10° gehalten wird. Lässt man hingegen dasselbe, so wie es die Reaction mit sich bringt, eine bedeutend höhere Temperatur erreichen, so bildet sich fast ausschliesslich saures schwefelsaures Anilin.

Die Gegenwart von Wasser spielt, wie schon vorbemerkt, die Hauptrolle. In irgend einer Weise scheint auch das Tageslicht oder noch mehr directes Sonnenlicht die Reaction zu beeinflussen. — Später verzichtete ich der Einfachheit halber und um durch die Isolation des Hydroxylamins nicht zu viel von diesem Körper verloren gehen zu lassen, auf diese letztere ganz und liess die schweflige Säure direct auf die vom Zinkstaub befreite Lösung des Hydroxylamins einwirken. Auf diese Weise konnte ich bequem in wenigen Stunden grosse Mengen der Säure gewinnen.

Einwirkung schwefliger Säure auf p-Tolylhydroxylamin.

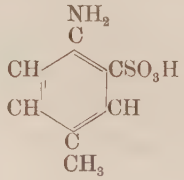
Das p-Tolylhydroxylamin wurde unter den bereits angegebenen Bedingungen für Phenylhydroxylamine bereitet. Die Ausbeute war zufriedenstellend. Dasselbe wurde in 60 procent. alkoholischer Lösung, unter Abkühlung mit schwefliger Säure, behandelt. Der in krystallinischer Form sich niederschlagende Körper wird mit Alkohol gewaschen und aus Wasser umkrystallisirt. Aus diesem scheidet er sich beim Erkalten in schönen Nädelchen ab, die Säurecharakter besitzen. Einen Schmelzpunkt haben sie nicht, hingegen beginnen sie sich bei 270° zu bräunen.

Dieser Körper verliert im Trockenschrank sowohl wie im Exsiccator $^1/_2$ Mol. Wasser, das er nach kürzester Zeit beim Liegen an freier Luft wieder anzieht. Mit Berücksichtigung dieses Umstandes wurde die Analyse desselben vorgenommen, nachdem er diese Feuchtigkeit aufgenommen hatte. Wie vorauszusehen war, wiesen die Analysen auf eine Amidotoluolsulfonsäure, und zwar:

0,1526 Grm. gaben 10,1 Ccm. N bei 17,5° u. 75 Mm.
1. 0,168 Grm. gaben 0,264 Grm. CO_2 u. 0,0873 Grm. H_2O.
2. 0,1145 Grm. gaben 0,181 Grm. CO_2 u. 0,0603 Grm. H_2O.

	Berechnet für $C_6H_3\begin{matrix}CH_3\\NH_2\\SO_3H\end{matrix}+{}^1/_2H_2O$:	Gefunden:	
N	7,18	7,65 %	
		1.	2.
C	42,83	42,84	42,95 %
H	5,1	5,78	5,81 „.

Zur Ermittelung der Stellung, die in der vorliegenden Säure die Sulfogruppe einnimmt, wurden nach dem von Neville und Winther[1]) angegebenen Verfahren die beiden theoretisch denkbaren Toluidinsulfonsäuren hergestellt. Die nadelförmige Toluidinsulfonsäure wurde isolirt. Sie zeigte zunächst die Eigenschaft, dass sie im Exsiccator $^1/_2$ Mol. Wasser abgab, sodann auch die von Sannorosky[2]) beschriebene rothe Färbung der wässrigen Säurelösung mit PbO_2 und war in Alkohol löslich. Genau dieselben Eigenschaften besitzt die vorliegende Säure. Da die andere der beiden denkbaren Säuren obenein in ganz anderen Krystallformen krystallisirt und in Alkohol unlöslich ist, so war wohl ausgeschlossen, dass in der aus p-Tolylhydroxylamin gewonnenen Säure eine andere als p-Toluidinmetasulfosäure zu erblicken sei. Demnach:



[1]) Ber. **13**, 1947. [2]) Das. **21**, 1804.

In dieser nimmt die Säuregruppe wiederum eine dem Stickstoff benachbarte Stellung ein.

Aus eben dieser Säure wurde noch das Ammonsalz dargestellt und zwar mit alkoholischem Ammoniak, in dem sie sich jedoch erst nach Zusatz von etwas Wasser löste. Das Salz krystallisirt in langen Blättchen. Bei der Stickstoffbestimmung desselben ergaben:

0,191 Grm. 23,8 Ccm. N bei 23° u. 755 Mm.

	Berechnet für $C_7H_{12}NSO_3$:	Gefunden:
N	13,72	13,92 %.

Einwirkung schwefliger Säure auf o-Tolylhydroxylamin.

Der Bereitung des o-Tolylhydroxylamins aus o-Nitrotoluol stellten sich zunächst insofern Schwierigkeiten entgegen, als es mir nicht gelang, nach der bisher angewandten Methode isolirbare Mengen des Hydroxylamins zu gewinnen. Es schieden sich vielmehr bald nach dem Absaugen des Reactionsgemisches vom Zinkstaub, also beim Erkalten, derbe Krystalle vom Schmelzp. 59°—60° ab, die sich als o-Azoxytoluol erwiesen.

Bei der Wiederholung des Versuches wurde dem in 60-procent. Alkohol gelösten o-Nitrotoluol etwas Aether zugesetzt, so dass der Siedepunkt des Reactionsgemenges auf 65° herabgedrückt wurde.

Bei dieser Temperaturerniedrigung glückte es, in vollkommener Weise das Hydroxylamin zu erhalten. Dasselbe wurde gar nicht erst isolirt, sondern in der vom Zinkstaub befreiten Lösung mit schwefliger Säure behandelt. Es hatte sich nichts abgeschieden, obgleich sich die Einwirkung durch Erwärmen bemerklich gemacht hatte. Nach längerem Stehen wurden zunächst Aether und Alkohol abdestillirt, und der wässrige Rückstand mit Ammoniak versetzt. Hierauf wurde das frei gewordene o-Toluidin mit Wasserdämpfen übergetrieben. Der Rückstand wurde mit Thierkohle gekocht und dabei etwas

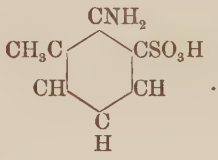
eingedampft, darauf filtrirt und mit überschüssiger Salzsäure versetzt. Es schieden sich beim Erkalten geringe Mengen einer nadelförmigen Säure ab, die gereinigt und der Analyse unterworfen wurde.

0,125 Grm. gaben 8,6 Ccm. N bei 24° u. 756 Mm.

1. 0,0983 Grm. gaben 0,1615 Grm. CO_2 u. 0,0493 Grm. H_2O.
2. 0,097 Grm. gaben 0,1532 Grm. CO_2 u. 0,0480 Grm. H_2O.

	Berechnet für $C_7H_5NSO_3H$:	Gefunden:	
N	7,43	7,7 %.	
		1.	2.
C	44,92	44,94	44,8 %
H	4,8	5,56	5,46 „ .

Die Säure, von der leider der geringen Menge wegen keine grösseren Untersuchungen gemacht werden konnten, zeigte vollkommen die Eigenschaften der von v. Pechmann[1]) untersuchten Orthoamidometatoluolsulfosäure, insbesondere die charakteristische Rothfärbung mit Eisenchlorid beim Erwärmen.



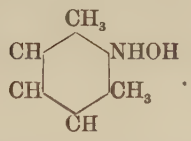
Die Einwirkung der schwefligen Säure war also hier noch weit ungünstiger in Bezug auf Säurebildung, als wie beim p-Tolylhydroxylamin. Hier war der grösste Theil des Hydroxylamins zu o-Toluidin reducirt worden, trotz der Kühlhaltung des Reactionsgemenges.

In der gewonnenen Säure befand sich auch dieses Mal die Säuregruppe in o-Stellung zum Stickstoff, und die Ausbeute hat wahrscheinlich darunter gelitten, dass die andere o-Stellung besetzt war.

---

[1]) Ann. Chem. **173**, 215.

Einwirkung von schwefliger Säure auf Metaxylyl-o-hydroxylamin.



Das o-Nitro-metaxylol widersetzte sich seiner Ueberführung ins entsprechende Hydroxylamin noch hartnäckiger als das o-Nitrotoluol. Hier versagte die bis jetzt angewandte bewährte Methode vollständig, trotz aller Bemühungen und Kunstgriffe.

Als Hauptprodukt bildete sich immer und immer wieder ein gelblicher bis röthlicher Körper vom Schmelp. 72°, dessen Untersuchung auf einen Azoxy-Körper deutete. Deshalb wurde bei der geringen, immerhin aber nachweisbaren Menge von Hydroxylamin eine Isolirung desselben nicht vorgenommen, sondern die schweflige Säure auf das vom Zinkstaub filtrirte Reactionsgemenge einwirken gelassen. Auf diese Einwirkung hin schieden sich wohl geringe Mengen eines weissen, alkoholunlöslichen Körpers ab, der sich jedoch auf Zusatz von Alkalien in Xylidin und Schwefelsäure zerlegte. So schien es, als ob das Metaxylyl-o-hydroxylamin der Säurebildung gar nicht zugänglich sei, eben weil die beiden der Hydroxylamingruppe benachbarten Stellungen besetzt sind.

Da sich bei den schwer beschaffbaren höheren Homologen des Nitrobenzols die Schwierigkeiten bei der Hydroxylaminbereitung voraussichtlich gesteigert haben würden, beschränkte ich mich auf die bisher gemachten Versuche in der Benzolreihe und will die dabei beobachteten Regelmässigkeiten zusammenstellen:

1. Die Hydroxylamine der Benzolreihe reagiren mit schwefliger Säure unter Bildung von Amidosulfonsäuren.

2. Die Säuregruppe dieser Sulfonsäuren nimmt mit Vorliebe eine der dem Stickstoff benachbarten (o-)Stellungen ein.

3. Ist eine dieser Stellungen besetzt, so wird die Säurebildung ungünstig beeinflusst.

4. Sind beide Stellungen besetzt, so scheint überhaupt keine Säurebildung einzutreten.

5. Nicht substituirte Hydroxylamine sind der Säurebildung am zugänglichsten. Je grösser die Zahl der Substituenten, um so mehr wird dieselbe beeinträchtigt.

Einwirkung schwefliger Säure auf Hydroxylamine der Anisole, sowie des Chlor- und Brombenzols.

Nach einem im „Bulletin de la société chimique“ von Lumière frères et A. Seyewetz erschienenen Berichte entstehen aus Nitrophenolen durch Reduction in neutraler Lösung mittelst Zinkstaub direct die Amidophenole.

Die Möglichkeit, nach dem Wohl'schen Verfahren aus im Hydroxyl alkylirten Nitrophenolen Hydroxylamine zu gewinnen, war dadurch nicht ausgeschlossen. Die Ausführung bewies auch, dass diese Körper sich anders verhalten, als ihre Muttersubstanzen, sie schienen vielmehr Aehnlichkeit mit den Homologen des Nitrobenzols zu besitzen, o- sowohl, wie p-Nitroanisol ergaben als Hauptprodukt der Reaction, zumal bei Aetherzusatz, gelblich gefärbte Körper, die schon während des Absaugens, des Gemenges vom Zinkschlamm aus der Lösung sich abschieden, und zwar in derben Krystallen. Ihre Schmelzpunkte lagen bei 105° und 112°. Für beide ergab sich die Zusammensetzung von Azoxykörpern.

Da sich neben diesen Körpern nachweisbar das Hydroxylamin gebildet hatte, wurde dieses in der schon angegebenen Weise mit schwefliger Säure behandelt. Es bildeten sich in beiden Fällen Körper, die sich durch Alkalien in Anisidin und Schwefelsäure spalten liessen.

Ebenso wenig von Erfolg begleitet waren die Darstellungsversuche der Chlor- und Bromphenylhydroxylamine, sowie die Einwirkung der schwefligen Säure auf die geringen Mengen derselben. Es entstanden in beiden Fällen kleine Mengen von Körpern, die sich in Wasser lösten und aus diesem sehr gut krystallisirten, durch Ammoniak aber in Schwefelsäure und ölförmige Körper zerlegt wurden. Eine quantitative Schwefelbestimmung des bromhaltigen Körpers deutete auf saures

schwefelsaures Bromanilin, während die Verbrennungen dafür nicht die Werthe ergaben. Leider liessen die geringen Mengen nochmalige Untersuchung in dieser Richtung nicht zu. Vielleicht bietet sich späterhin Gelegenheit, darauf zurückzukommen, zumal es neuerdings gelungen ist, das reine Hydroxylamin aus Metachlornitrobenzol zu gewinnen.

Einwirkung schwefliger Säure auf unsymmetrisches Methylphenylhydrazin, auf Phtalylhydroxylamin und Benzhydroxamsäure.

Emil Fischer hat bereits vor längerer Zeit die Einwirkung schwefliger Säure auf Phenylhydrazin versucht und ist dabei, je nach Wahl des Lösungsmittels, auf verschiedene Körper gestossen. Amidosulfonsäuren oder Sulfaminsäuren hatten sich jedoch nicht gebildet, obgleich eine derartige Einwirkung durch Abspaltung von Ammoniak nach folgender Gleichung wohl denkbar wäre:

$$C_6H_5NCH_3NH_2 + HSO_2OH = C_6H_5N\begin{matrix}CH_3\\SO_3H\end{matrix} + NH_3.$$

Diese Bildung hätte vielleicht sich in ähnlicher Weise, wie wir sie beim Phenylhydroxylamin kennen gelernt haben, vollzogen.

Ich versuchte, indem ich das unsymmetrische Methylphenylhydrazin anwandte, die Einwirkung schwefliger Säure bei Gegenwart von Salzsäure, die die Ammoniakabspaltung erleichtern sollte.

Dieses Gemenge wurde im eingeschlossenen Rohre auf 150° erhitzt. Nach dem Oeffnen zeigte es sich, dass die Salzsäure zwar Ammoniak abgespalten hatte, eine Säurebildung jedoch nicht eingetreten war. Zum zweiten Einschlusse wurde keine Salzsäure hinzugefügt. Es bildete sich schwefelsaures Ammon und Monomethylanilin. Letzteres, am Geruche kenntlich, wurde durch die Acetylverbindung charakterisirt. Die Reaction mag demnach folgenden Verlauf genommen haben:

$$C_6H_5N(CH_3)NH_2 + H_2SO_3 + H.OH = C_6H_5NHCH_3 + NH_2OH, H_2SO_3,$$

wobei das saure schwefligsaure Hydroxylamin theilweise oder ganz sich in saures schwefelsaures Ammon umgelagert hatte.

Durch diesen Misserfolg ist die Möglichkeit aber keineswegs ausgeschlossen, dass auf diesem Wege etwas zu erreichen sei; vielleicht gelingt es doch noch, durch gewisse Modificationen im Verfahren zu den gewünschten Körpern zu gelangen.

Die umständliche, kostspielige und doch nicht ergebnissreiche Methode der Darstellung von Phtalylhydroxylamin aus Phtalylchlorid und salzsaurem Hydroxylamin liess mich den Versuch machen, die Bereitung desselben aus Phtalimid und salzsaurem Hydroxylamin zu bewerkstelligen.

Die Art der Einwirkung, wie ich sie mir dachte, versinnbildlicht folgende Gleichung:

$$C_6H_4\begin{matrix}CO\\CO\end{matrix}NH + NH_2OH = C_6H_4(CO)_2NOH + NH_3.$$

1 Mol. Phtalimid wurde in absolutem Alkohol gelöst und 1 Mol. krystallisirtes, fein zerriebenes, salzsaures Hydroxylamin zugefügt. Die Reaction wurde durch gelindes Erwärmen und etwas alkoholisches Ammoniak in Gang gebracht; dasselbe macht Hydroxylamin frei und regenerirt sich wieder, wie aus obiger Gleichung ersichtlich. Die charakteristische Rothfärbung des phtalylhydroxamsauren Ammons tritt sofort auf. Da dies ein Beweis ist, dass Ammoniak leicht durch Phtalylhydroxylamin gebunden wird, thut man gut, immer etwas alkoholisches Ammoniak nachzugiessen oder gleich etwas trocknes Ammoniak einzuleiten. Mit Erwärmen fährt man fort, bis alles feste salzsaure Hydroxylamin verschwunden ist. Beim Erkalten erstarrt die ganze Masse zu einem Brei von phtalylhydroxamsaurem Ammon und Salmiak. Das auf diese Weise bereitete Phtalylhydroxylamin enthält allerdings noch Spuren von Phtalimid und auch vielleicht Phtalsäure, von denen es jedoch befreit werden kann.

Auf dieses Phtalylhydroxylamin liess ich Natriumbisulfit einwirken. Sofort trat die bekannte Rothfärbung ein; es hatte sich das Natronsalz der Hydroxamsäure gebildet. Dieses wurde mit der nun frei gewordenen Säure im Druckkolben

auf 100° erhitzt; die erwartete Säurebildung trat jedoch nicht ein, vielmehr hatte sich Phtalsäure und schwefelsaures Ammon gebildet nach der Gleichung:

$$C_6H_4\begin{matrix}CO\\CO\end{matrix}\!\!>\!N-OH + H_2SO_3 + 2H_2O$$

$$= C_6H_4\begin{matrix}COOH\\COOH\end{matrix} + NH_2OH, H_2SO_3,$$

wobei sich letzteres wahrscheinlich in der Wärme in saures schwefelsaures Ammon umgelagert hatte.

Die Einwirkung schwefliger Säure auf Benzhydroxamsäure, die aus Benzoylchlorid und salzsaurem Hydroxylamin bereitet wurde, verlief in ähnlicher Weise resultatlos, indem sich statt der erwarteten Sulfonsäure Benzoësäure gebildet hatte. Dieselbe wurde an ihrem charakteristischen Geruch und durch ihren Schmelzpunkt erkannt.

Einwirkung schwefliger Säure auf α-Naphtylhydroxylamin.

Die grosse Aehnlichkeit und Verwandtschaft des Naphtalins mit dem Benzol liess es wohl möglich erscheinen, dass das α-Nitroderivat desselben sich ohne besondere Schwierigkeiten in das dazu gehörige Hydroxylamin überführen lassen würde. Dies ist mittelst der Zinkstaubmethode nur sehr unvollkommen gelungen: der grösste Theil des Nitronaphtalins war zu Naphtylamin reducirt worden, wie einerseits der Geruch, andrerseits die eintretende Dunkelfärbung erkennen liessen. Durch Herabdrücken der Temperatur des Reactionsgemisches mittelst Aether, sowie durch Zusatz von etwas Sublimat gelang die Ueberführung schon vollkommener. Da die Isolirung des Hydroxylamins bedeutende Schwierigkeiten gemacht haben und ausserdem mit Verlusten verbunden gewesen sein würde, so behandelte ich wiederum direct die vom Zinkschlamm befreite Lösung unter Abkühlung mit schwefliger Säure. Es resultirte ein weisser Körper, der die Eigenschaften einer beständigen Säure besass. Er war in Alkalien leicht,

beinahe ohne Trübung, in kaltem Wasser sehr schwer, in kochendem etwas leichter löslich. Ich löste ihn in Ammoniak, versetzte mit viel Wasser und Thierkohle und dampfte die Lösung ein, bis kein überschüssiges Ammoniak mehr vorhanden war. Dann filtrirte ich und versetzte das Filtrat mit Salzsäure. Sofort, noch in der Wärme, durchzog sich die Lösung mit kurzen, weissen Nädelchen. In der Kälte vermehrten sich dieselben nur noch wenig. Nach dem Absaugen von der überstehenden Mutterlauge wurde der Körper, der keinen Schmelzpunkt besass, zur Analyse vorbereitet. Die Ergebnisse derselben deuteten auf eine Naphtylaminsulfonsäure.

0,152 Grm. gaben 8,3 Ccm. N bei 13° u. 761 Mm.
0,1505 Grm. gaben 0,2969 Grm. CO_2 u. 0,05605 Grm. H_2O.

	Berechnet für $C_{10}H_9NSO_3$:	Gefunden:
N	6,33	6,47 %
C	53,81	53,8 „
H	4,03	4,14 „.

Demnach war die erwartete Säurebildung eingetreten. Die nähere Untersuchung der Säure ergab verschiedene charakteristische Merkmale. Die alkoholische Lösung zeigte eine auffällige, rothblaue Fluorescenz. In alkoholischem Ammoniak war die Säure vollkommen löslich und fluorescirte ebenfalls.

Hauptsächlich handelte es sich nun darum, festzustellen, in welche Stellung die Säuregruppe gewandert war.

Da die angeführte Fluorescenz ein charakteristisches Merkmal der 1,4-Naphtylaminsulfonsäure ist, so schien diese vorzuliegen. Zu ebengedachtem Zwecke sollte eine Umwandlung der Naphtylaminsulfonsäure in das entsprechende Dichlornaphtalin vorgenommen werden. Erdmann hat den dazu geeignetsten Weg angegeben. Zuerst musste die Sulfonsäure in die zugehörige Diazosäure verwandelt werden, um sie dann im Exsiccator vollkommen trocknen zu lassen. Von dieser trocknen Diazosäure wurden 4 Grm. in 10 Grm. PCl_3 gelöst, worauf 2 Mol. PCl_5 zugesetzt wurden. Dieses Gemenge wird in einem kleinen Kölbchen 6 Stunden lang am Rückflusskühler im Sieden erhalten, und hierauf der Inhalt desselben mit Wasserdämpfen überdestillirt, wobei das Dichlorid übergeht.

In der Vorlage erstarrte dasselbe. Es wurde auf Thonteller gepresst, in Alkohol gelöst, filtrirt und mit Wasser gefällt. Die dabei zuerst auftretende Trübung verdichtet sich nach kurzem Stehen zu langen, seideglänzenden, feinen Nadeln vom Schmelzp. 67°, also dem des 1,4-Dichlornaphtalins.

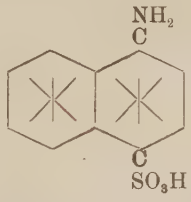
Mit dem Rest des Dichlorids wurde eine Chlorbestimmung vorgenommen.

0,0834 Grm. gaben 0,121 Grm. AgCl.

	Berechnet für $C_{10}H_6Cl_2$:	Gefunden:
Cl	36,04	36,27 %.

Damit dürfte unzweifelhaft erwiesen sein, dass die vorliegende Säure mit der Naphtion- oder 1,4-Naphtylaminsulfonsäure identisch ist.

Dass die Sulfogruppe hier die 4-Stellung einnimmt, ist erklärlich, wenn man dem Naphtalin zwei Benzolringe mit Diagonalbindung zu Grunde legt:

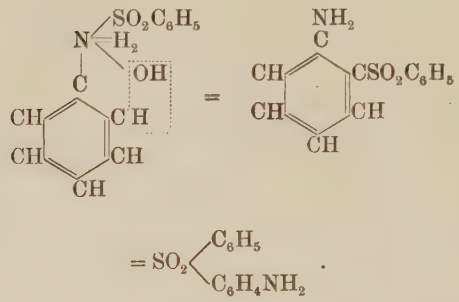


Die Schwerzugänglichkeit des β-Nitronaphtalins hinderte mich leider, mit ihm die gleichen Versuche zu machen, wie mit seinem Isomeren. Es wäre gerade interessant, zu erfahren, welche Wanderung hier die Säuregruppe vornehmen würde.

Einwirkung von p-Toluolsulfinsäure auf Phenylhydroxylamin.

Nachdem so die Einwirkung der schwefligen Säure auf in grösserer Menge gewinnbare Hydroxylamine günstige Resultate ergeben hatte, war es nicht uninteressant, die leicht beschaffbare p-Toluolsulfinsäure, als einen Abkömmling der schwefligen Säure, auf Phenylhydroxylamin wirken zu lassen. Bei analoger Einwirkung hätte das Resultat ein Anilid oder ein Sulfon sein müssen, etwa in folgender Weise:

oder



Die Erwartungen trügten jedoch. Es mögen sich vielleicht diese Körper gebildet haben (die Reaction schien recht vielseitig zu sein), isolirt werden konnten sie nicht. Der Versuch wurde wie folgt vorgenommen: Gleiche Moleküle der Sulfinsäure und des Hydroxylamins wurden in Alkohol gelöst und im Druckkolben (in der Kälte oder auch durch Erwärmen trat keine Reaction ein) eine halbe Stunde lang auf Wasserbadtemperatur erhitzt. Nach dem Erkalten wurde die dunkler gewordene, alkoholische Lösung in Wasser gegossen. Es entstand sofort eine Trübung, und nach einigen Stunden hatten sich schöne, mit einem gelblichen Oel vermengte Krystalle abgesetzt. In der wässrigen Mutterlauge war ein wasserlöslicher Körper in grösserer Menge zurückgeblieben, der sich als toluolsulfonsaures Anilin erwies. Die ölige, mit Krystallen durchsetzte Masse wurde auf den Thonteller gebracht und dann mehrere Mal mit wasserhaltigem Alkohol umkrystallisirt. Erhalten wurde dadurch ein schneeweisser, in Blättchen krystallisirender Körper vom Schmelzp. 142°.

Die Analysen wiesen auf einen Körper der empirischen Formel $C_{13}H_{13}SNO_3$.

1. 0,1625 Grm. gaben 8,7 Ccm. N bei 22° u. 750 Mm.
2. 0,1635 Grm. gaben 8,7 Ccm. N bei 23° u. 755 Mm.

1. 0,193 Grm. gaben 0,4203 Grm. CO_2 u. 0,084 Grm. H_2O.
2. 0,1643 Grm. gaben 0,3565 Grm. CO_2 u. 0,0716 Grm. H_2O.

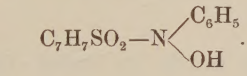
	Berechnet für $C_{13}H_{13}SNO_3$:	Gefunden: 1.	2.
N	5,4	5,94	5,928 %
C	59,31	59,42	59,18 „
H	4,94	4,82	4,84 „.
S	12,17		12,03 %.

Charakteristisch ist das Verhalten dieses Körpers gegenüber Alkalien und Alkoholaten, welche Nitrosobenzol daraus abspalten; auch mit kohlensauren Alkalien spaltet er schon in der Kälte dasselbe ab.

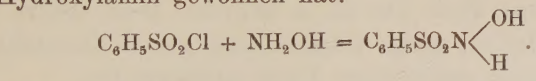
Um letzteres nachzuweisen, wurde 1 Grm. des Körpers mit Natronlauge übergossen und dann mit Wasserdämpfen übergetrieben. Die smaragdgrün überdestillirende Flüssigkeit erstarrte in der Vorlage zu weissen Krystallen, die den Schmelzpunkt des Nitrosobenzols, 68°, besassen. Der im Destillirkolben verbleibende alkalische Rückstand wurde mit Salzsäure übersättigt.

Es schied sich beim Erkalten ein Körper aus, der den Schmelzpunkt der Toluolsulfinsäure besass. Da der ursprüngliche Körper sich also zerlegen lässt, hat man einen Einblick in seine Constitution gewonnen.

Diese ist wahrscheinlich folgende:



Dies wäre ein Analogon zu der von Piloty[1]) gefundenen Benzsulfhydroxamsäure, die derselbe aus Benzolsulfonchlorid und Hydroxylamin gewonnen hat:



Dieselbe spaltet sich auch analog auf Zusatz von Alkalien in Benzolsulfinsäure und in untersalpetrige Säure.

Um die Constitution des vorliegenden Körpers zu beweisen, wurde derselbe mit Zinkstaub in alkoholisch-wässriger Lösung reducirt. Je nach den Umständen konnten bei dieser Reaction entweder das Anilid der Sulfonsäure oder die Anilinsalze beider Säuren entstehen.

---

[1]) Ber. 29 (1896).

In der That scheint die Reduction den Körper in einen der drei genannten übergeführt zu haben. Der reducirte Körper spaltete kein Nitrosobenzol mehr ab, wohl aber Anilin.

Eigenthümlich ist, dass dieser Körper, dessen Bildung man, analog der der Benzsulfhydroxamsäure, aus p-Toluolsulfonchlorid hätte erwarten sollen, durch dasselbe bis jetzt noch nicht erhalten worden ist.[1]) Um so charakteristischer ist hier das Verhalten der p-Toluolsulfinsäure, dieselbe hat in diesem Falle oxydirend gewirkt.

Das Resultat der Einwirkung schwefliger Säure auf aromatische Hydroxylamine ist, soweit in reichlicherer Menge zu gewinnende in Frage kamen, zweifellos als günstig zu bezeichnen. Die Wahrscheinlichkeit, dass die schweflige Säure auf alle Hydroxylamine, besonders natürlich die am wenigsten substituirten, ihren acidificirenden Einfluss geltend machen würde, sobald diese Hydroxylamine nur in hinreichender Menge zur Verfügung ständen, ist sehr gross, so dass mit der Zeit mit besserem Erfolge der Frage wieder näher getreten werden kann.

Vorliegende Arbeit wurde im organ.-chem. Laboratorium der techn. Hochschule zu Dresden ausgeführt und im chem. Laboratorium der Universität Rostock beendet.

Ich nehme an dieser Stelle freudigst und erneut Veranlassung, Herrn Prof. Dr. E. v. Meyer, sowie Herrn Prof. Dr. Michaelis für gütige Unterstützung bei der Durchführung derselben meinen aufrichtigen Dank auszusprechen.

[1]) Ber. 29, 1559 ff.